

3種の量子ビームを用いた 電子の動きの観測



石井 賢司

Ishii Kenji

(日本原子力研究開発機構
量子ビーム応用科学研究
センター)



藤田 全基

Fujita Masaki

(東北大学金属材料研究所)

1 はじめに

ラウエとブラッグ親子の功績により現代結晶学が誕生してから100年の節目となるという今年、2014年は世界結晶年である。今では回折実験から物質の結晶構造や磁気構造を決定することは、X線、中性子線、電子線といった放射線を利用した材料評価法として不可欠なものとなっている。回折実験ではプローブと被散乱体との間でエネルギーの授受のない弾性散乱を考え、散乱時の波数変化に対する強度が測定データとなる。更に一步踏み込んで、散乱前後でのエネルギー授受の情報を取り出し、物質のダイナミクスの研究に用いられるのが非弾性散乱であり、本稿での主題である。

物質の電気的・磁気的特性が主に電子の電荷とスピンに由来していることを考えれば、電子の運動状態やそれを支配している相互作用がどのようなものであるかを明らかにすることは、物質の性質を理解する上で重要となる。非弾性散乱実験では、図1にある概念図のように、入射されたプローブのエネルギー・運動量の一部が散乱時に電子に与えられることで励起状態が生成され、電子の運動状態が変更を受けることになる。実際は、エネルギーと運動量(波数)をよく制御したプローブを試料に入射し、散乱

されてきたプローブを分析することで電子に与えたエネルギーと運動量を決定し、その強度分布から電子の運動状態を推測することになる。

最近、加速器などの施設・設備から発生する高強度で高品位に制御された電磁波(X線など)や粒子線(中性子など)の総称として“量子ビーム”という言葉が用いられるようになってきている。非弾性散乱を用いた研究においてこのような量子ビームの利用は不可欠であり、SPRING-8やJ-PARCといった最先端量子ビーム源の発展やそれに伴う実験技術の進歩により、これまで困難であったより精緻な測定、より広汎な測定が可能となってきている。本稿では、これまで得られなかった全く新しい情報が得ら



図1 非弾性散乱における電子励起

エネルギーと運動量をよく制御したプローブを試料に入射し、散乱されてきたプローブを分析する。散乱時に入射プローブのエネルギー・運動量の一部が電子に与えられ電子が励起(破線矢印)される。電子はお互いに相互作用を及ぼし合っており(波線)、励起はその相互作用の影響を強く受ける

れるようになった一例として、3種の量子ビーム、軟X線、中性子、硬X線の非弾性散乱を相補的に利用することで銅酸化物高温超伝導体中の電子の動き（スピンと電荷の励起）を解明した研究¹⁾について紹介する。

2 銅酸化物高温超伝導体

電気抵抗がゼロとなる超伝導は、ロスのない送電線や強力な磁石など応用上の重要性だけではなく、基礎科学的にも興味深い現象であり、現代の固体物理学における中心的な研究課題の1つになっている。中でも1986年に発見された銅酸化物高温超伝導体は、現在知られている中では最も高い温度（約 -120°C ）で超伝導体となる物質であり、発見から25年以上を経た今もなおその発現機構解明を目指した研究が続けられている。

銅酸化物超伝導体の母物質は、強い電子間のクーロン反発が原因で電子が動けなくなっており、モット絶縁体と呼ばれている。絶縁体なので電気は流れず、超伝導体にはならない。モット絶縁体においても電子の持つスピンは向きを変えることが可能で、銅酸化物超伝導体の母物質では、隣り合うスピンが逆向きに整列した反強磁性という状態にある。そのような母物質に電荷（電子またはホール）をドーピングすることで超伝導が発現する。また、母物質で反強磁性を引き起こしていた相互作用は、ドーピングされた物質での超伝導発現にとっても重要であると考えられている。したがって、電荷をドーピングにつれて反強磁性を担っていた電子のスピンやドーピングされた電荷の動きがどのように変遷してゆき、さらにその結果として超伝導となるかを知ることが、銅酸化物の超伝導を理解する鍵と言える。

3 実験方法

銅酸化物においては、電子の運動エネルギー（電荷の運動）を決定付ける移動積分、スピンの運動を支配する交換相互作用の大きさが、隣

接銅サイト間でそれぞれ0.4 eV, 0.1 eV程度である。電子の動きはその数倍程度にまで及ぶことから、およそ1 eV以下が重要なエネルギー領域になる。しかしながら、これまでのX線非弾性散乱では、X線自身のエネルギーがおよそ1,000~10,000 eVもあることから、1 eV以下というX線から見て小さいエネルギーにある電子の動きを観測することは難しいものであった。また、中性子非弾性散乱では、線源の強度が弱かったため0.1 eV以上の励起を観測するのは困難で、銅酸化物の重要なエネルギー領域が、X線非弾性散乱と中性子非弾性散乱、どちらの手法でも観測できないギャップとして残されていた。最近になり、放射光X線、中性子線源の進歩やそれに合わせた分光技術の発展によってこれらの欠点が克服され、両者の非弾性散乱を組み合わせることで、銅酸化物の電子の全体像を捉えることがようやく可能となった。

今回の研究では、電子をドーピングした銅酸化物超伝導体 $(\text{Nd, Pr, La})_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ に対し、3種の量子ビーム、軟X線、中性子、硬X線を使用した非弾性散乱実験をそれぞれ欧州シンクロトロン放射光施設(ESRF)、J-PARC、SPring-8で行った。図2に示すように、スピンの励起に

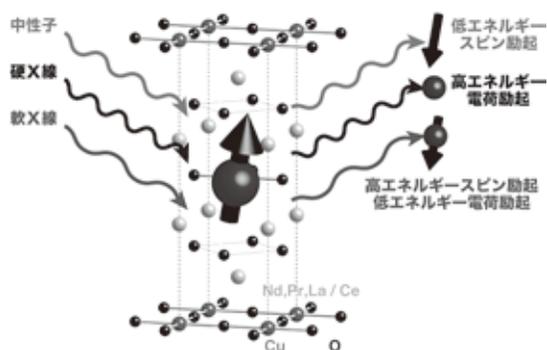


図2 本研究での3種の量子ビーム非弾性散乱の役割分担
スピンの励起については低エネルギー側を中性子、高エネルギー側を軟X線、電荷の励起は低エネルギー側を軟X線、高エネルギー側を硬X線で観測した。背景にあるのは、測定試料である電子ドーピング型銅酸化物高温超伝導体 $(\text{Nd, Pr, La})_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の結晶構造である

ついで低エネルギー側を中性子、高エネルギー側を軟 X 線、電荷の励起は低エネルギー側を軟 X 線、高エネルギー側を硬 X 線と、それぞれの特長に合わせて役割を分担させて観測した。今回の研究での X 線非弾性散乱では、銅原子の内殻電子準位に対応するエネルギーを持つ X 線を利用した共鳴非弾性 X 線散乱という手法を用いている²⁾。軟 X 線と硬 X 線で共鳴に関わる内殻電子準位が 2p 軌道、1s 軌道と異なっていることから、前者ではスピン励起と電荷励起の両方、後者では電荷励起のみが観測できるという違いが生じる。一方、中性子非弾性散乱では、中性子のスピンと電子のスピンの相互作用で散乱されるため、スピン励起のみが観測されることになる。

4 実験結果

3 種の非弾性散乱を利用した結果、電子ドープ型銅酸化物超伝導体におけるスピンと電荷の両方の励起状態をエネルギー・運動量空間全体にわたって明らかにすることができた。さらに複数の電子ドープ量の試料を測定することで、

反強磁性絶縁体の母物質から超伝導体に変遷していく過程での電子励起の変化も得ることができた。

実験で観測された励起スペクトルを図 3 に示す。横軸の運動量、縦軸のエネルギーに対して散乱強度は色の違いで表しており、青緑黄赤の順に強度が強くなる。母物質では、鋭いスピン励起が中性子、軟 X 線のデータに明瞭に観測されている。これは、スピンが少しずつ向きを変えながら波のように結晶中を伝播するスピン波と呼ばれる励起である。絶縁体である母物質では、電荷を動かすためには 2 eV 以上という大きなエネルギーが必要なので、図 3 に示すエネルギー領域には電荷励起は存在しない。その結果、軟 X 線のデータではスピン励起以外の領域で散乱強度が弱くなっている。

電子がドープされ超伝導組成になると、中性子のデータではスピン励起が運動量 0.5 の所にほぼ垂直に立ち上がっており、スピン励起が電子ドープによって高エネルギーにシフトしていると考えられる。軟 X 線のデータにおいてもスピン励起のピーク位置は母物質と比べて明ら

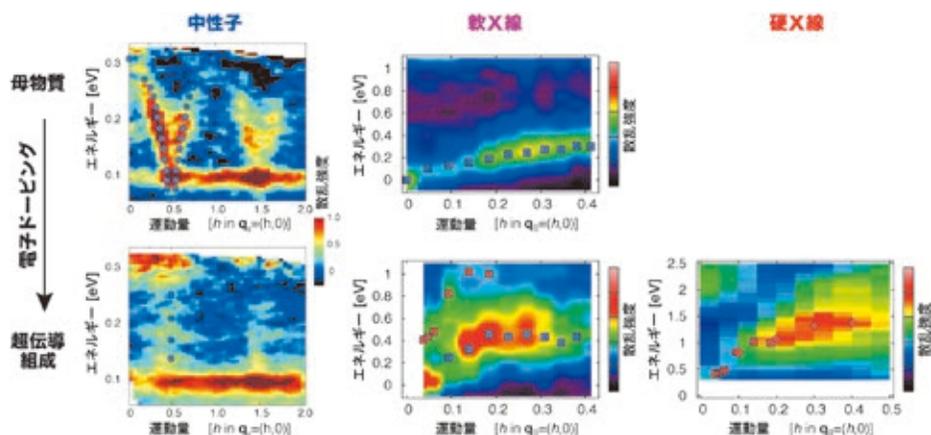


図 3 実験で得られた中性子、軟 X 線、硬 X 線の非弾性散乱スペクトル

青と赤のマークは、それぞれ実験で得られたスピン励起、電荷励起のピーク位置であり、○、□、◇はそれぞれ中性子、軟 X 線、硬 X 線のデータの解析から得られた。励起が 0~2 eV 程度にわたって連続的に存在している超伝導組成の測定では、中性子がスピン励起の低エネルギー部（およそ 0.3 eV 以下）、軟 X 線がスピン励起の高エネルギー部と電荷励起の低エネルギー部（0.3~1.0 eV）、硬 X 線が電荷励起の高エネルギー部（0.8 eV 以上）と役割分担して観測できていることが分かる

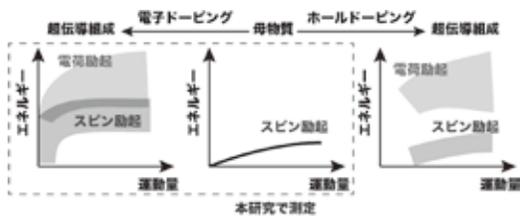


図4 銅酸化物超伝導体におけるスピン・電荷励起の概略図

かに高いエネルギーにあり，さらにスピン励起の散乱強度が存在するエネルギー範囲，つまり，幅が広がっていることも分かる。一方，ホールドーピング型では，ホールがドーピングされてもスピン励起は幅が広がるだけで母物質のスピン波励起と同じエネルギーに留まっていることが既に報告されている^{3,4)}。したがって，本研究で得られた結果から，電子ドーピング型でのドーピング量の増加に対するスピン励起の変化は，ホールドーピング型とは全く異なっていることが明らかとなった(図4参照)。この違いは，簡単に言えば，ホールドーピング型のスピン励起では電子の位置(電荷の運動)はほとんど変わらずスピンの向きのみを変える，つまり，電子が母物質の局在的な特徴を残しているのに対し，電子ドーピング型ではスピン励起の際にスピンの向きを変えると同時に電子の位置も変えており，電子が遍歴的なより動きやすい状態になっている，ということに対応する。

さらに軟X線では，理論的に予想されていた電荷励起がスピン励起の高エネルギー側に観測されており，そのピーク位置は硬X線で観測された電荷励起に滑らかにつながっていることが分かる。また，スピン励起と電荷励起は一部が同じエネルギーで重なり合ってきていることも分かってきた。図4に銅酸化物超伝導体におけるスピン・電荷励起の特徴をまとめて示す。

5 まとめと今後の展望

銅酸化物では電子とホールのどちらをドーピングしても超伝導が出現するという特徴があるが，今回の研究結果から，電子とホールではその動き方が大きく異なっていることが明らかとなった。今後，このような電子とホールの動きを統一的に記述するような理論モデルを探索することで，銅酸化物における超伝導発現機構解明に近づくものと期待される。

また，本研究は，電子の動きを調べるための非弾性散乱において，放射光X線と中性子を組み合わせた研究が有用であることを初めて示したのもである。非弾性散乱の技術的な発展は現在も続いており，今まで得ることができなかった様々な物質での電子の動きの詳細が明らかになってくるであろう。全く新しい励起を理解するためには，理論研究との協力も不可欠である。このような量子ビームの相補利用に理論を加えた電子励起の研究が，物理学上の難題解決をこれから加速していくものと考えられる。

【謝辞】

本研究は，佐々木隆了，Matteo Minola, Greta Dellea, Claudio Mazzori, Kurt Kummer, Giacomo Ghiringhelli, Lucio Braicovich, 遠山貴己, 堤健之, 佐藤研太郎, 梶本亮一, 池内和彦, 山田和芳, 吉田雅洋, 黒岡雅仁, 水木純一郎各氏との共同研究として行われました。ここに感謝いたします。

参考文献

- 1) Ishii, K., *et al.*, *Nature Communications*, **5**, 3714 (2014)
- 2) Ishii, K., *et al.*, *Journal of the Physical Society of Japan*, **82**, 021015 (2013)
- 3) Le Tacon, M., *et al.*, *Nature Physics*, **7**, 725–730 (2011)
- 4) Dean, M.P.M., *et al.*, *Nature Materials*, **12**, 1019–1023 (2013)